

METHOD OF PRODUCTION OF CATALYTICALLY ACTIVE LAYERS**Publication number:** RU2197558 (C2)**Publication date:** 2003-01-27**Inventor(s):** MEZHERITSKIY G S; KOLPAKOV E E; MOSKALEV JU I; PRILEZHAEVA I N;
REZVYKH I A; RUBTSOV V I; SOLOV EV N P; KHRAMUSHIN N I**Applicant(s):** GUP G; EHNERGETICHESKIY INST IM AKAD; NNYJ NTS RF FIZ**Classification:****- International:** C23C14/35; H01M8/12; C23C14/35; H01M8/12; (IPC1-7): C23C14/35; H01M8/12**- European:****Application number:** RU20000127887 20001110**Priority number(s):** RU20000127887 20001110**Abstract of RU 2197558 (C2)**

FIELD: catalysis of chemical reactions, for example oxidation reactions of hydrocarbons. **SUBSTANCE:** proposed method includes production of active layers including carrier and reaction catalyst at simultaneous magnetron spraying on substrate followed by subsequent roasting of sprayed layers. Spraying is performed at inclination of surface of substrate to axis of magnetron discharge at angle of 90 deg. at regular turn of substrate around axis perpendicular to its surface; before spraying, relief in form of projections and/or recesses are made on substrate; height of this relief is no less than thickness of layer being sprayed. Spraying is performed in high-frequency mode of magnetron. Angle between surface and axis of magnetron ranges from 50 to 70 deg. Regular turn of substrate around axis perpendicular to plane of substrate is performed in one direction through angle of turn ranging from 80 to 100 deg. and thickness of layer is regulated by spraying time. Roasting of sprayed layers is performed under conditions when partial pressure of catalyst material does not exceed $4 \cdot 10^{-5}$ Pa. **EFFECT:** enhanced activity of catalyst and enhanced stability of its properties. 5 cl, 4 dwg

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 197 558** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 23 C 14/35, H 01 M 8/12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2000127887/02, 10.11.2000

(24) Дата начала действия патента: 10.11.2000

(46) Дата публикации: 27.01.2003

(56) Ссылки: US 5395704 A, 07.03.1995. RU 2128384 C1, 27.03.1999. RU 2128385 C1, 27.03.1999. RU 2125324 C1, 20.01.1999. US 5356730 A, 18.10.1994. DE 4129553 A1, 12.03.1992. US 5021304 A, 04.06.1991.

(98) Адрес для переписки:
249033, Калужская обл., г. Обнинск, пл.
Бондаренко, 1, ГУП ГНЦ РФ ФЭИ, патентный
отдел

(71) Заявитель:

Государственное унитарное предприятие
Государственный научный центр Российской
Федерации Физико-энергетический институт им.
акад. А.И. Лейпунского

(72) Изобретатель: Межеричкий Г.С.,
Колпаков Е.Е., Москалев Ю.И., Прилежаева
И.Н., Резвых И.А., Рубцов В.И., Соловьев
Н.П., Храмушин Н.И.

(73) Патентообладатель:

Государственное унитарное предприятие
Государственный научный центр Российской
Федерации Физико-энергетический институт им.
акад. А.И. Лейпунского

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЕВ

(57) Изобретение может быть использовано для катализа химических реакций, например реакций окисления углеводородов. Способ изготовления каталитически активных слоев, состоящих из носителя и катализатора реакций, заключается в их одновременном магнетронном напылении на подложку и последующем отжиге напыленных слоев. Напыление проводят при наклоне поверхности подложки к оси разряда магнетрона на угол менее 90° с периодическим поворотом подложки вокруг оси, перпендикулярной к ее поверхности, а перед напылением наносят на подложку рельеф в виде выступов и/или углублений, причем высоту рельефа выполняют равной не менее толщины напыляемого слоя. Напыление проводят в высокочастотном режиме магнетрона. Угол между поверхностью и осью магнетрона выбирают из интервала 50 - 70°. Периодический поворот подложки вокруг оси,

перпендикулярной плоскости подложки, осуществляют в одном направлении на угол поворота 80 - 100°, а толщину слоя регулируют временем напыления. Отжиг напыленных слоев проводят в условиях, при которых парциальное давление материала катализатора составляет не более $4 \cdot 10^{-5}$ Па. Изобретение позволяет повысить активность катализатора и стабилизировать его свойства путем регулирования морфологии слоев. 4 з.п. ф-лы, 4 ил.



Фиг. 1

RU 2 197 558 C2

RU 2 197 558 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 197 558** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 23 C 14/35, H 01 M 8/12**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000127887/02, 10.11.2000

(24) Effective date for property rights: 10.11.2000

(46) Date of publication: 27.01.2003

(98) Mail address:
249033, Kaluzhskaja obl., g. Obninsk, pl.
Bondarenko, 1, GUP GNTs RF FEHl, patentnyj
otdel

(71) Applicant:
Gosudarstvennoe unitarnoe predpriatie
Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj
Federatsii Fiziko-ehnergeticheskij institut
im. akad. A.I. Lejpunskogo

(72) Inventor: Mezheritskij G.S.,
Kolpakov E.E., Moskalev Ju.I., Prilezhaeva
I.N., Rezvykh I.A., Rubtsov V.I., Solov'ev
N.P., Khramushin N.I.

(73) Proprietor:
Gosudarstvennoe unitarnoe predpriatie
Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj
Federatsii Fiziko-ehnergeticheskij institut
im. akad. A.I. Lejpunskogo

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF CATALYTICALLY ACTIVE LAYERS**

(57) Abstract:

FIELD: catalysis of chemical reactions, for example oxidation reactions of hydrocarbons. SUBSTANCE: proposed method includes production of active layers including carrier and reaction catalyst at simultaneous magnetron spraying on substrate followed by subsequent roasting of sprayed layers. Spraying is performed at inclination of surface of substrate to axis of magnetron discharge at angle of 90 deg. at regular turn of substrate around axis perpendicular to its surface; before spraying, relief in form of projections and/or recesses are made on substrate; height of this relief is no less than thickness of layer being sprayed. Spraying is performed in high-frequency mode of magnetron. Angle between surface and axis of magnetron ranges from 50 to 70 deg. Regular turn of substrate around axis perpendicular to plane of substrate is

performed in one direction through angle of turn ranging from 80 to 100 deg. and thickness of layer is regulated by spraying time. Roasting of sprayed layers is performed under conditions when partial pressure of catalyst material does not exceed $4 \cdot 10^{-5}$ Pa. EFFECT: enhanced activity of catalyst and enhanced stability of its properties. 5 cl, 4 dwg



Фиг. 1

RU 2 197 558 C2

RU 2 197 558 C2

Изобретение относится к областям химии: катализу и электрохимии, и может быть использовано для катализа химических реакций, например реакций окисления углеводородов.

Известен ряд способов изготовления катализаторов на основе носителей (Г. К. Боресков. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986 г.). Способы основаны на изготовлении носителя и последующем нанесении на него каталитически активных компонентов. Изготовление носителя осуществляют, в основном, двумя способами: получением основного компонента носителя в виде гидроксида и дальнейшей его термической обработкой, определяющей пористость и размер гранул носителя, полимеризацией полученного гидроксида с последующей кристаллизацией из пересыщенных растворов. Нанесение каталитически активного компонента осуществляют, в основном, двумя способами: "сорбционным" и "пропиточным". В случае "сорбционного" способа имеет место взаимодействие между носителем и исходным веществом. В случае "пропиточного" способа активный компонент наносят на поверхность носителя, при этом указанное взаимодействие отсутствует. Недостатком способов получения носителя является многоступенчатость процесса, отсутствие возможности управления морфологией гранул. Недостатком "сорбционного" и "пропиточного" способов является отсутствие возможности управления толщиной и морфологией наносимых активных слоев. В частности, трудно обеспечить дисперсность кристаллитов на уровне наноразмеров. Кроме того, недостатком является неравномерность распределения активного компонента по носителю.

Известен магнетронный способ напыления, примененный для изготовления катода топливного элемента из кермета состава $Ag_{1-x}(Y_2O_3)_{0.1}(ZrO_2)_{0.9x}$ (L. S. Wang and S.A. Barnett. Deposition, Structure, and Properties of Cermet Thin Films Composed of Ag and Y-Stabilized Zirconia // J. Electrochem. Soc., V. 139, p. 1134, 1992). Способ заключается в одновременном магнетронном распылении металлических мишеней из Ag, Zr и Y в смеси аргона и кислорода с помощью нескольких магнетронов на постоянном токе, а напыление осуществляют на одну подложку при расположении плоскости подложки перпендикулярно оси разряда магнетрона. Полученные слои являются двухфазной системой, состоящей из гранул носителя $(Y_2O_3)_{0.1}(ZrO_2)_{0.9}$ (YSZ) размерами менее 0.1 мкм и частиц катализатора (Ag) размерами менее 0.05 мкм на поверхности носителя. Слои имеют высокую каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ и электрическую проводимость, близкую к проводимости чистого серебра при его содержании в кермете более 30 об.%. Каталитическая активность зависит от числа активных центров на поверхности катализатора, а также от его пористости, регулирующей прохождение реагентов к активным центрам (Б.Б. Дамаскин // Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд. МГУ, 1965

г.). В данном случае размеры наноструктур и пористость определяются только природой плазмохимических процессов. Недостатками описанного способа являются отсутствие возможности влияния на морфологию и размер каталитически активных частиц и частиц носителя. Кроме того, применение магнетрона на постоянном токе приводит к изменению режима вследствие изменения свойств мишени в процессе напыления.

Наиболее близким техническим решением является магнетронный способ изготовления слоев твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) (патент США 5395704, НКИ 429/30. Твердооксидные топливные элементы. Опубликовано 07.03.1995). В прототипе применялось одновременное магнетронное напыление на постоянном токе слоев ТОТЭ с металлических мишеней в активных средах, при этом угол между осью разряда магнетрона и поверхностью подложки устанавливали равным 90° . Недостатками описанного способа являются отсутствие возможности влияния на морфологию и размер каталитически активных частиц и частиц носителя. Кроме того, применение магнетрона на постоянном токе приводит к изменению режима вследствие изменения свойств мишени в процессе напыления.

Технической задачей настоящего изобретения является устранение указанных недостатков и разработка способа изготовления каталитически активных слоев с повышенной активностью катализатора за счет увеличения плотности активных центров на единицу объема, а также получение стабильных каталитических свойств путем регулирования морфологии слоев.

Для решения поставленной задачи предлагается способ изготовления каталитически активных слоев, состоящих из носителя и катализатора реакций, заключающийся в их одновременном магнетронном напылении на подложку и последующем отжиге напыленных слоев. Способ отличается тем, что напыление проводят при наклоне поверхности подложки к оси разряда магнетрона на угол менее 90° с периодическим поворотом подложки вокруг оси, перпендикулярной к ее поверхности, а перед напылением наносят на подложку рельеф в виде выступов и/или углублений, причем высоту рельефа выполняют равной не менее толщины напыляемого слоя. Напыление проводят в высокочастотном режиме магнетрона. Угол между поверхностью и осью магнетрона выбирают из интервала от 50° до 70° . Периодический поворот подложки вокруг оси, перпендикулярной плоскости подложки, осуществляют в одном направлении на угол поворота от 80° до 100° , а толщину слоя регулируют временем напыления. Отжиг напыленных слоев проводят в условиях, при которых парциальное давление катализатора составляет не более $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Заявляемое решение обладает существенными отличиями от прототипа по режимам, операциям при напылении, по подготовке подложек и по термической обработке после напыления.

Техническим результатом изобретения является то, что предлагаемый способ напыления позволяет создавать слои катализаторов с различной плотностью,

морфологией и размерами частиц носителя, что повышает каталитическую активность слоев и улучшает их стабильность. Электронно-микроскопические исследования подтвердили изменение морфологии напыленных кристаллов с образованием более развитой поверхности на участках, частично затененных от прямого попадания пучка рельефом поверхности. При этом увеличивается концентрация активных центров реакции и расширяется набор кристаллографических плоскостей огранки нанокристаллов в слое, чем повышается его каталитическая активность.

Сущность изобретения поясняют фиг.1-4. На фиг.1 (увеличение 15000) представлено электронно-микроскопическое изображение наноструктур $Pt_{0.44}YSZ_{0.56}$. Напыление проводилось под углом 60° к плоскости подложки с поворотами вокруг оси, перпендикулярной поверхности подложки, на 90° и выдержками в этом положении в течение 10 минут. Здесь 1 - гранулированные частицы носителя YSZ, напыленного в условиях отсутствия затенения напыляемых слоев рельефом подложки, 2 - поры между структурами носителя.

На фиг.2 (увеличение 15000) представлено электронно-микроскопическое изображение пластинчатых наноструктур носителя YSZ, образовавшихся при условии частичного затенения напыляемых слоев рельефом подложки. Здесь 2 - поры между пластинчатыми наноструктурами, 3 - пластинчатые структуры носителя.

На фиг.3 (увеличение 15000) приведено электронно-микроскопическое изображение поперечного излома слоя $Pt_{0.44}YSZ_{0.56}$ после отжига в течение 6 часов при 1200°C на воздухе. Напыление проводилось под углом 60° к плоскости подложки с поворотами вокруг оси, перпендикулярной поверхности подложки, на 90° и выдержками в этом положении в течение 10 минут. Здесь 1 - гранулы носителя, 4 - участок зон различной пористости, обусловленной изменениями условий нанесения.

На фиг.4 (увеличение 15000) приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности слоя $Pt_{0.44}YSZ_{0.56}$ после отжига в течение 6 часов при температуре 1200°C на воздухе. Напыление проводилось под углом 60° к плоскости подложки с поворотами вокруг оси, перпендикулярной поверхности подложки, на 90° и выдержками в этом положении в течение 10 минут. Здесь 1 - гранулы носителя, 5 - кристаллы платины, образовавшиеся на поверхности слоя вследствие сегрегации в процессе отжига. Скорость испарения платины в условиях отжига не превышала 10^{16} ат/см².час. На всех приведенных микрофотографиях наноструктуры платины на поверхности носителя не видны, так как их размер меньше разрешающей способности прибора (0.005 мкм). Наличие платины в напыленных слоях было подтверждено рентгеноструктурными методом и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По заявляемому способу были изготовлены образцы со слоями $Pt_{0.44}YSZ_{0.56}$ - катализатора реакции восстановления кислорода $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$. Напыление

осуществляли на подложку из YSZ в виде диска диаметром 20 мм и толщиной 0.4 мм. Для напыления использовали мишень из металлического циркония с вставками из иттрия и платины. Напыление проводили в высокочастотном (13.56 МГц) разряде при амплитуде напряжения 1000-2000 В, настройкой согласующего устройства добивались отношения мощностей, выделяемых в разряде, при отрицательной и положительной полярности на катоде $\sim 3:1$. Расстояние между катодом магнетрона и подложкой равнялось 2 см, давление газовой смеси $Ar + O_2$ (30 об.% O_2) поддерживали равным 6.5 Па. Напыление слоя толщиной 2 мкм производили в течение 2 часов. Подложку располагали под углом 60° по отношению к оси разряда магнетрона и каждые 10 минут осуществляли поворот на 90° в одну и ту же сторону. Изготовленные таким образом образцы (серия 1) отжигали в течение 6 часов при температуре 1200°C . Для сравнения были изготовлены образцы слоев катализатора того же состава и той же толщины, но при напылении с постоянным углом между поверхностью подложки и осью разряда магнетрона, равным 90° (серия 2). Проведено исследование каталитической активности слоев серий 1 и 2 для реакции $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ по методике сравнительных импедансных исследований (N.I. Khrumushin, G.S. Mezheritsky at al. // Proc. of the 12th World Hydrogen Energy Conf. Buenos Aires, 1998, p. 2119). Сравнительные исследования каталитической активности слоев катализаторов 1 и 2 в течение 72 часов испытаний при температурах $600-800^\circ\text{C}$ показали повышение каталитической активности примерно в три раза у слоя 1 по сравнению со слоем 2.

Формула изобретения:

1. Способ изготовления каталитически активных слоев, состоящих из носителя и катализатора реакций, заключающийся в их одновременном магнетронном напылении на подложку и последующем отжиге напыленных слоев, отличающийся тем, что напыление проводят при наклоне поверхности подложки к оси разряда магнетрона на угол менее 90° с периодическим поворотом подложки вокруг оси, перпендикулярной к ее поверхности, а перед напылением наносят на подложку рельеф в виде выступов и/или углублений, причем высоту рельефа выполняют равной не менее толщины напыляемого слоя.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что напыление проводят в высокочастотном режиме магнетрона.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что угол между поверхностью и осью магнетрона выбирают из интервала $50-70^\circ$.

4. Способ по п. 1, или 2, или 3, отличающийся тем, что периодический поворот подложки вокруг оси, перпендикулярной плоскости подложки, осуществляют в одном направлении на угол поворота $80-100^\circ$, а толщину слоя регулируют временем напыления.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что отжиг напыленных слоев проводят в условиях, при которых парциальное давление катализатора

составляет не более $5 \cdot 10^{-5}$ Па.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-5-

RU 2197558 C2

RU 2197558 C2



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4